

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11338126 A**

(43) Date of publication of application: **10 . 12 . 99**

(51) Int. Cl.

G03F 7/00
B41C 1/055
B41M 5/26
B41N 1/14
G03F 7/039
G03F 7/32

(21) Application number: **10142607**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

(22) Date of filing: **25 . 05 . 98**

(72) Inventor: **MIYAKE HIDEO**

(54) PRODUCTION OF LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plate making method of a lithographic printing plate by which the solubility of a nonpicture part with an alkali developer is improved; dissolving resistance of the picture part is maintained, and excellent development stability against damages can be obtd.

SOLUTION: The plate making method includes a process to expose a lithographic printing master plate to IR laser light and a process to develop the plate with an alkali developer containing a nonionic surfactant,

preferably polyoxyalkylene-based nonionic surfactant. The lithographic printing master plate has a photosensitive layer formed by applying a positive photosensitive compsn. for an IR laser on a supporting body. The photosensitive compsn. contains (A) an alkali-soluble polymer compd., (B) a compd. which decrease the solubility of the polymer compd. by dissolving compatibly soluble with the alkali-soluble polymer compd. to with an alkali soln. and which decreases its effect to decrease the solubility by heating, and (C) a compd. which absorbs light to generate heat.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-338126

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) Int.Cl.⁶
G 0 3 F 7/00
B 4 1 C 1/055
B 4 1 M 5/26
B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/039

識別記号
5 0 3
5 0 1

F I
G 0 3 F 7/00
B 4 1 C 1/055
B 4 1 N 1/14
G 0 3 F 7/039
7/32

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-142607

(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月25日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 三宅 秀夫

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 中島 淳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 平版印刷版の製版方法

(57) 【要約】

【課題】 非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性を向上し、画像部の耐溶解性を維持し、かつ外傷に対する現像安定性に優れた平版印刷版の製版方法を提供する。

【解決手段】 (A) アルカリ可溶性高分子化合物、
(B) 該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、及び (C) 光を吸収して発熱する化合物を含有する赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物を支持体上に塗布してなる感光層を有する平版印刷版用原版を、赤外線レーザで露光する工程と、ノニオン性界面活性剤、好ましくはポリオキシアルキレン系のノニオン性界面活性剤を含有するアルカリ現像処理液で現像する工程とを含むことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、(A) アルカリ可溶性高分子化合物、(B) 該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、及び(C) 光を吸収して発熱する化合物を含有する赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物を支持体上に塗布してなる感光層を有する平版印刷版用原*

一般式(I) $R^1-O(CH_2CHR^2O)_l-(CH_2CHR^3O)_m-(CH_2CHR^4O)_n-R^5$

(一般式(I) 式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、カルボニル基、カルボキシレート基、スルホニル基、スルホネート基を表し、 l, m, n は0以上の整数を表す。但し、 l, m, n の総てが0であることはない。)

【請求項3】 前記ノニオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック共重合体である請求項1に記載の平版印刷版の製版方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はオフセット印刷マスターとして使用できる画像記録材料の製版方法に関するものであり、特にコンピュータ等のデジタル信号から直接製版できるいわゆるダイレクト製版用の赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物からなる感光層を設けた平版印刷版の製版方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、リスフィルム等を介さずにコンピュータのデジタルデータから直接製版するシステムが注目されている。近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に近赤外から赤外に発光領域を持つ固体レーザー・半導体レーザーは高出力かつ小型の物が容易に入手できるようになっており、このデジタルデータから直接製版するシステムの露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

【0003】 レーザ書き込みに適する画像記録材料として、特開平7-285275号公報には、クレゾール樹脂のような結着剤と光を吸収して熱を発生する物質に、キノンジアジドのような熱分解性であり、かつ分解しない状態では、前記結着剤の溶解性を実質的に低下させる物質を含むポジ型画像記録材料が提案された。これは、赤外線レーザーの露光により、露光部分において、前記光を吸収して熱を発生する物質が発熱し、露光部の溶解性を発現させるものであるが、支持体であるアルミニウムに吸熱されてしまうため熱効率が低く、現像工程におけるアルカリ現像処理液に対する溶解性は満足のいくもの※

一般式(I) $R^1-O(CH_2CHR^2O)_l-(CH_2CHR^3O)_m-(CH_2CHR^4O)_n-R^5$

(一般式(I) 式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、カルボニル基、カルボキシレー

* 版を、

赤外線レーザーで露光する工程と、少なくともノニオン性界面活性剤を含有するアルカリ現像処理液で現像する工程とを含むことを特徴とする平版印刷版の製版方法。

【請求項2】 前記ノニオン性界面活性剤が、下記一般式(I) で表される化合物である請求項1に記載の平版印刷版の製版方法。

10※ではなかった。このため、現像液のアルカリ濃度を上げ、現像能力の高い液すなわちオーバー条件で現像処理し、露光部分の溶解性を高めることが考えられる。しかしながら、ポジ型画像記録材料のようなヒートモード刷版は、オーバー条件下では画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性が低く、感光層表面のわずかな傷も溶解されて、画像部に欠陥を生じる等の問題があった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明は、従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用でき、コンピューター等のデジタル情報から直接製版可能であり、非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性の不足を解消しつつ、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性を維持し、かつ外傷に対する現像安定性の優れた平版印刷版の製版方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、現像液について鋭意検討した結果、特定の現像液を用いることで、非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性の不足を解消しつつ、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性を維持し、かつ外傷に対する現像安定性が向上することを見出し、本発明に至った。即ち、本発明は、
30 <1> 少なくとも、(A) アルカリ可溶性高分子化合物、(B) 該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、及び(C) 光を吸収して発熱する化合物を含有する赤外線レーザー用ポジ型感光性組成物を支持体上に塗布してなる感光層を有する平版印刷版用原版を、赤外線レーザーで露光する工程と、少なくともノニオン性界面活性剤を含有するアルカリ現像処理液で現像する工程とを含むことを特徴とする平版印刷版の製版方法である。

<2> 前記ノニオン性界面活性剤が、下記一般式(I) で表される化合物である前記<1>に記載の平版印刷版の製版方法である。

ト基、スルホニル基、スルホネート基を表し、 l, m, n は0以上の整数を表す。但し、 l, m, n の総てが0
50 であることはない。)

<3> 前記ノニオン性界面活性剤が、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック共重合体である前記<1>に記載の平版印刷版の製版方法である。

【0006】本発明の製版方法における画像形成メカニズムは、(A)アルカリ可溶性高分子化合物(以下、「(A)成分」と称することがある)に、(B)分子内に該アルカリ可溶性高分子化合物と相互作用する基を有し、該高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物(以下、「(B)成分」と称することがある)と、(C)光を吸収して発熱する化合物と、を組み合わせることにより、(B)成分が、塗膜形成時には、(A)成分と均一に相溶して、(A)成分のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるが、この感光層を赤外線レーザの照射による露光工程に付することにより、露光部分において(C)光を吸収して発熱する化合物が発熱し、この熱により、

(A)成分と(B)成分とが分離し、相互作用による溶解阻止能を低下させ、現像工程におけるアルカリ現像処理液によって露光部分が除去されると考えられる。この場合において、前記アルカリ現像処理液は、アルカリ濃度が高く、現像能力が高いため露光部分が完全に除去される。一方、前記アルカリ現像処理液は、ノニオン性界面活性剤を含有しているため、(A)アルカリ可溶性高分子化合物と該ノニオン性界面活性剤との相互作用により、未露光部分がアルカリ現像処理液に侵されるのを防いでいると推測される。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の平版印刷版の製版方法は、平版印刷版用原版を赤外線レーザで露光する工程と、アルカリ現像処理液で現像する工程とからなる。

【0008】[平版印刷版用原版]まず、本発明の製版方法に好適に用いられる平版印刷版用原版について説明する。前記平版印刷版用原版は、支持体上に、赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物(以下、単に「感光性組成物」と称することがある。)を塗布してなる感光層を有し、更に必要に応じて、その他の層を有してなる。

【0009】(感光層)前記感光層に含まれる赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物は、(A)アルカリ可溶性高分子化合物、(B)該アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物、及び(C)光を吸収して発熱する化合物を含有し、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。

【0010】-(A)アルカリ可溶性高分子化合物-本発明に使用されるアルカリ可溶性高分子化合物は、従来公知のものであれば特に制限はないが、(1)フェノール性水酸基、(2)スルホンアミド基、(3)活性イ

ミド基のいずれかの官能基を分子内に有する高分子化合物であることが好ましい。例えば以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0011】(1)フェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、例えば、フェノールホルムアルデヒド樹脂、m-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、p-クレゾールホルムアルデヒド樹脂、m-/p-混合クレゾールホルムアルデヒド樹脂、フェノール/クレゾール(m-, p-, 又はm-/p-混合のいずれでもよい)混合ホルムアルデヒド樹脂等のノボラック樹脂やピロガロールアセトン樹脂が挙げられる。フェノール性水酸基を有する高分子化合物としてはこの他に、側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物を用いることが好ましい。側鎖にフェノール性水酸基を有する高分子化合物としては、フェノール性水酸基と重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0012】フェノール性水酸基を有する重合性モノマーとしては、フェノール性水酸基を有するアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、又はヒドロキシステレン等が挙げられる。具体的には、N-(2-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(3-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシフェニルアクリレート、o-ヒドロキシフェニルメタクリレート、m-ヒドロキシフェニルメタクリレート、p-ヒドロキシフェニルメタクリレート、o-ヒドロキシステレン、m-ヒドロキシステレン、p-ヒドロキシステレン、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルアクリレート、2-(2-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(3-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート、2-(4-ヒドロキシフェニル)エチルメタクリレート等を好適に使用することができる。かかるフェノール性水酸基を有する樹脂は、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮重合体を併用してもよい。

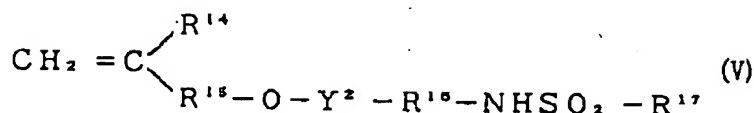
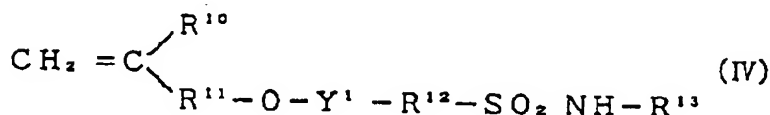
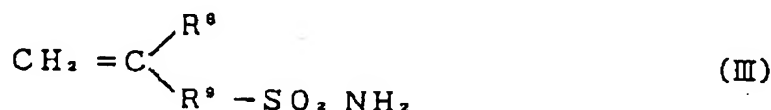
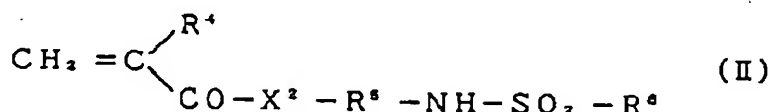
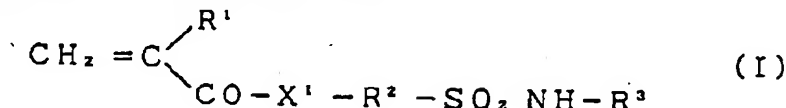
【0013】(2)スルホンアミド基を有するアルカリ

可溶性高分子化合物としては、スルホンアミド基を有する重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。スルホンアミド基を有する重合性モノマーとしては、1分子中に、窒素原子上に少なくとも1つの水素原子が結合したスルホンアミド基 $-\text{NH}-\text{SO}_2-$ と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ1つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーが挙げられる。その*

*中でも、アクリロイル基、アリル基、又はビニロキシ基と、置換或いはモノ置換アミノスルホニル基又は置換スルホニルイミノ基とを有する低分子化合物が好ましい。このような化合物としては、例えば、下記一般式(I)~(V)で示される化合物が挙げられる。

【0014】

【化1】



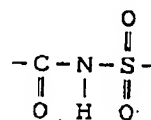
【0015】式中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ $-\text{O}-$ 又は $-\text{NR}^7-$ を示す。 R^1 及び R^4 は、それぞれ水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^2 、 R^3 、 R^5 、 R^6 及び R^{10} は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 R^7 、 R^8 及び R^{13} は、水素原子、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。また、 R^9 及び R^{17} は、それぞれ置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基又はアラルキル基を表す。 R^5 、 R^{10} 及び R^{14} は、水素原子又は $-\text{CH}_3$ を表す。 R^{11} 及び R^{15} は、それぞれ単結合又は置換基を有していてもよい炭素数1~12のアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基又はアラルキレン基を表す。 Y^1 及び Y^2 は、それぞれ単結合又は $-\text{CO}-$ を表す。具体的には、 m -アミノスルホニルフェニルメタ

クリレート、 N -(p -アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、 N -(p -アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0016】(3) 活性イミド基を有するアルカリ可溶性高分子化合物は、下記式で表される活性イミド基を分子内に有するものが好ましく、この高分子化合物としては、1分子中に、下記式で表わされる活性イミド基と、重合可能な不飽和結合をそれぞれ一つ以上有する低分子化合物からなる重合性モノマーを単独重合、或いは該モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物が挙げられる。

【0017】

【化2】



【0018】このような化合物としては、具体的には、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド等を好適に使用することができる。

【0019】更に、本発明のアルカリ可溶性高分子化合物としては、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、及び活性イミド基を有する重合性モノマーのうちの2種以上を重合させた高分子化合物、或いはこれら2種以上の重合性モノマーに他の重合性モノマーを共重合させて得られる高分子化合物を使用することが好ましい。フェノール性水酸基を有する重合性モノマーに、スルホンアミド基を有する重合性モノマー及び/又は活性イミド基を有する重合性モノマーを共重合させる場合には、これら成分の配合重量比は50:50から5:95の範囲にあることが好ましく、40:60から10:90の範囲にあることが特に好ましい。

【0020】本発明において、アルカリ可溶性高分子化合物が前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと、他の重合性モノマーとの共重合体である場合には、アルカリ可溶性を付与するモノマーは10モル%以上含むことが好ましく、20モル%以上含むものがより好ましい。共重合成分が10モル%より少ないと、アルカリ可溶性が不十分となりやすく、現像ラチチュードの向上効果が十分達成されないことがある。

【0021】前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーと共重合させるモノマー成分としては、例えば、下記(1)～(12)に挙げるモノマーを用いることができるが、これらに限定されるものではない。

(1) 例えば、2-ヒドロキシエチルアクリレート又は2-ヒドロキシエチルメタクリレート等の脂肪族水酸基を有するアクリル酸エステル類、及びメタクリル酸エステル類。

(2) アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルアクリレート、N-ジメチルアミノエチルアクリレート等のアルキルアクリレート。

(3) メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸-2-クロロエチル、グリシジルメタクリレート、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート等のアルキルメタクリレート。

(4) アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等のアクリルアミド若しくはメタクリルアミド。

(5) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

(6) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

(7) スチレン、 α -メチルスチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

(8) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

(9) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類。

(10) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等。

(11) マレイミド、N-アクリロイルアクリルアミド、N-アセチルメタクリルアミド、N-プロピオニルメタクリルアミド、N-(p-クロロベンゾイル)メタクリルアミド等の不飽和イミド。

(12) アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸。

【0022】本発明においてアルカリ可溶性高分子化合物が、前記フェノール性水酸基を有する重合性モノマー、スルホンアミド基を有する重合性モノマー、又は活性イミド基を有する重合性モノマーの単独重合体或いは共重合体の場合、重量平均分子量が2,000以上、数平均分子量が500以上のものが好ましい。更に好ましくは、重量平均分子量が5,000~300,000で、数平均分子量が800~250,000であり、分散度(重量平均分子量/数平均分子量)が1.1~10のものである。また、本発明においてアルカリ可溶性高分子化合物がフェノールホルムアルデヒド樹脂、クレゾールアルデヒド樹脂等の樹脂である場合には、重量平均分子量が500~20,000であり、数平均分子量が200~10,000のものが好ましい。

【0023】これらアルカリ可溶性高分子化合物は、それぞれ1種類或いは2種類以上を組み合わせ使用してもよく、前記感光層全固形分中、30~99重量%、好ましくは40~95重量%、特に好ましくは50~90重量%の添加量で用いられる。アルカリ可溶性高分子化

化合物の添加量が30重量%未満であると感光層の耐久性が悪化し、また、99重量%を超えると感度、耐久性の両面で好ましくない。

【0024】-(B)前記アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物-

該(B)成分は、分子内に存在する水素結合性の官能基の働きにより、(A)アルカリ可溶性高分子化合物との相溶性が良好であり、均一な塗布液を形成し得るとともに、(A)成分との相互作用により、該高分子化合物のアルカリ可溶性を抑制する機能を有する化合物を指す。また、この化合物は加熱によりこの溶解性低下作用が消滅するが、(B)成分自体が加熱により分解する化合物である場合、分解に充分なエネルギーがレーザの出力や照射時間等の条件によって付与されないと、溶解性の抑制作用の低下が不充分であり、感度が低下するおそれがあるため、(B)成分の熱分解温度は150℃以上であることが好ましい。

【0025】本発明に用いられる好適な(B)成分としては、スルホン化合物、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、アミド化合物等、前記(A)成分と相互作用する化合物が挙げられる。(B)成分は、先に述べた如く

(A)成分との相互作用を考慮して適宜選択されるべきであり、具体的には、例えば、(A)成分としてノボラック樹脂を単独で用いる場合、後に例示するシアニン染料A等が好適に使用される。

【0026】(A)成分と(B)成分との配合比は、通常、99/1~75/25の範囲であることが好ましい。99/1よりも(B)成分が少ない場合、(A)成分との相互作用が不充分となり、アルカリ可溶性を阻害できず、良好な画像形成ができ難い。また、75/25よりも(B)成分が多い場合、相互作用が過大であるため著しく感度が低下し、いずれも好ましくない。

【0027】-(C)光を吸収して発熱する化合物-
本発明における光を吸収して発熱する化合物とは、700以上、好ましくは750~1200nmの赤外域に光吸収域があり、この範囲の波長の光において、光/熱変換能を発現するものを指し、具体的には、この波長域の光を吸収し熱を発生する種々の顔料もしくは染料を用いることができる。前記顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊に記載されている顔料が利用できる。

【0028】前記顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶

性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ベリレン及びベリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。

【0029】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理をほどこして用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤やエポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0030】前記顔料の粒径は、0.01~10μmの範囲にあることが好ましく、0.05~1μmの範囲にあることが更に好ましく、0.1~1μmの範囲にあることが特に好ましい。顔料の粒径が0.01μm未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10μmを越えると感光層の均一性の点で好ましくない。前記顔料を分散する方法としては、インク製造やドナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロノ、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

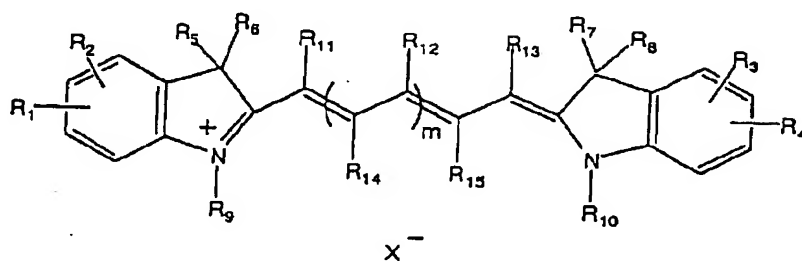
【0031】前記染料としては、市販の染料及び文献(例えば「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊)に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料等の染料が挙げられる。本発明において、これらの顔料、若しくは染料のうち赤外光、若しくは近赤外光を吸収するものが、赤外光若しくは近赤外光を発光するレーザでの利用に適する点で特に好ましい。

【0032】そのような赤外光、若しくは近赤外光を吸収する顔料としてはカーボンブラックが好適に用いられる。また、赤外光、若しくは近赤外光を吸収する染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等の公報に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等の公報

に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等の公報に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等の公報に記載されているスクワリウム色素、英国特許434, 875号公報に記載のシアニン染料、米国特許5, 380, 635号公報に記載のジヒドロペリミジンスクアリウム染料等を挙げることができる。

【0033】また、前記染料として米国特許第5, 156, 938号公報に記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3, 881, 924号公報に記載の置換されたアリールベンゾ(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4, 327, 169号)公報に記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号公報に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号公報に記載のシアニン色素、米国特許第4, 283, 475号公報に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物、Epolight III-178、Epolight III-130、Epolight III-125、Epolight IV-62A等は特に好ましく用いられる。

【0034】また、前記染料として特に好ましい別の例として米国特許第4, 756, 993号明細書中に式 * 一般式(Z)



【0037】前記一般式(Z)中、R₁ ~ R₄ は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有してもよい炭素数1~12のアルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、シクロアルキル基、アリール基を表し、R₁とR₂、R₃とR₄はそれぞれ結合して環構造を形成していてもよい。ここで、R₁ ~ R₄としては、具体的には、水素原子、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ

* (I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの顔料若しくは染料は、前記感光層全固形分に対し0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1~10重量%の割合で前記感光性組成物中に添加することができる。顔料若しくは染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また50重量%を越えると感光層の均一性が失われ、感光層の耐久性が悪くなる。これらの染料若しくは顔料は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。別の層とする場合、本発明の熱分解性でありかつ分解しない状態ではアルカリ可溶性高分子化合物の溶解性を実質的に低下させる物質を含む層に隣接する層へ添加するのが望ましい。また、染料若しくは顔料とアルカリ可溶性高分子化合物は同一の層が好ましいが、別の層でも構わない。

【0035】-(B+C)成分-

本発明においては、(B)アルカリ可溶性高分子化合物と相溶することにより該高分子化合物のアルカリ水溶液への溶解性を低下させるとともに、加熱により該溶解性低下作用が減少する化合物と、(C)光を吸収して発熱する化合物とに換えて、双方の特性を有する一つの化合物(以下、「(B+C)成分」と称することがある)を含有することもでき、その化合物としては、例えば、下記一般式(Z)で表されるものが挙げられる。

【0036】

【化3】

基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。R₅ ~ R₁₀は、それぞれ独立に置換基を有してもよい炭素数1~12のアルキル基を表し、ここで、R₅ ~ R₁₀としては、具体的には、メチル基、エチル基、フェニル基、ドデシル基、ナフチル基、ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル、スルホン酸

エステル等が挙げられる。

【0038】 $R_{11} \sim R_{13}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、ここで、 R_{12} は、 R_{11} 又は R_{13} と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の R_{12} どうしが結合して環構造を形成していてもよい。 $R_{11} \sim R_{13}$ としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 R_{12} どうしが結合してなるシクロベンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、スルホン酸エステル等が挙げられる。また、 m は1～8の整数を表し、好ましくは1～3である。 $R_{14} \sim R_{15}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～8のアルキル基を表し、 R_{14} は R_{15} と結合して環構造を形成していてもよく、 $m > 2$ の場合は、複数の R_{14} どうしが結合して環構造を形成していてもよい。 $R_{14} \sim R_{15}$ としては、具体的には、塩素原子、シクロヘキシル基、 R_{14} どうしが結合してなるシクロベンチル環、シクロヘキシル環等が挙げられる。また、これらの基が置換基を有する場合、その置換基としては、ハロゲン原子、カルボニル基、ニトロ基、ニトリル基、スルホニル基、カルボキシ基、カルボン酸エステル、ス

ルホン酸エステル等が挙げられる。また、 m は1～8の整数を表し、好ましくは1～3である。

【0039】前記一般式(Z)において、 X^- は、アニオンを表す。アニオンの具体例としては、過塩素酸、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-*o*-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-プロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイル-ベンゼンスルホン酸、及びパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸のごときアルキル芳香族スルホン酸が好ましく用いられる。

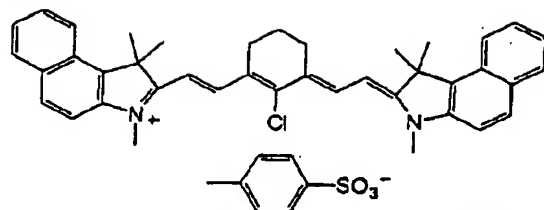
【0040】前記一般式(Z)で表される化合物は、一般にシアニン染料と呼ばれる化合物であり、具体的には、以下に示す化合物が好適に用いられるが、本発明はこの具体例に制限されるものではない。

【0041】

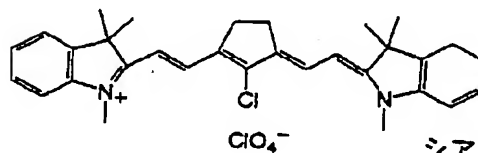
【化4】

15

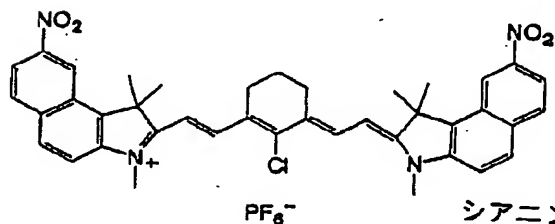
16



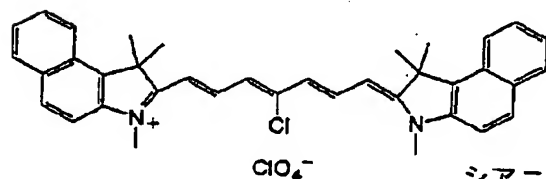
シアニン染料A



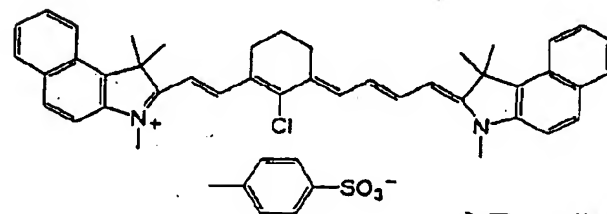
シアニン染料B



シアニン染料C



シアニン染料D



シアニン染料E

【0042】前記(B+C)成分は、光を吸収して熱を発生する性質(即ち、(C)成分の特性)を有し、しかも700~1200nmの赤外域に吸収域をもち、更にアルカリ可溶性高分子化合物との相溶性も良好であり、塩基性染料であり、分子内にアンモニウム基、イミニウム基等のアルカリ可溶性高分子化合物と相互作用する基を有する(即ち、(B)成分の特性を有する)ために該高分子化合物と相互作用して、そのアルカリ可溶性を制御することができ、本発明に好適に用いることができる。

【0043】本発明において、(B)成分、(C)成分に換えて、前記のシアニン染料の如く双方の特性を兼ね備える化合物(B+C)成分を用いる場合、この化合物

の添加量は、(A)成分に対して、99/1~70/30の範囲が感度の観点から好ましく、99/1~75/25の範囲がより好ましい。

【0044】—その他の成分—

本発明に係る前記感光性組成物には、更に必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。例えば、感度を向上させる目的で、環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類、スルホン化合物類を併用することもできる。前記環状酸無水物としては、米国特許第4,115,128号明細書に記載されている無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3,6-エンドオキシシ- Δ^4 -テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロ

40

50

ル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等が使用できる。前記フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタン等が挙げられる。前記有機酸類としては、特開昭60-88942号、特開平2-96755号公報等に記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、リン酸エステル類及びカルボン酸類等があり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸、ビスヒドロキシフェニルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジフェニルジスルホン等が挙げられる。上記の環状酸無水物、フェノール類、有機酸類、及びスルホニル化合物類の前記感光性組成物固形分中に占める割合は、0.05~20重量%が好ましく、0.1~15重量%がより好ましく、0.1~10重量%が特に好ましい。

【0045】また、本発明における前記感光性組成物中には、現像条件に対する処理の安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。前記非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノバルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル等が挙げられる。前記両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名「アモーゲンK」：第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の前記感光性組成物固形分中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、0.1~5重量%がより好ましい。

【0046】本発明における前記感光性組成物中には、露光による加熱後直ちに可視像を得るための焼き出し剤や、画像着色剤としての染料や顔料を加えることができ

る。前記焼き出し剤としては、露光による加熱によって酸を放出する化合物(光酸放出剤)と塩を形成し得る有機染料の組合せが代表として挙げられる。具体的には、特開昭50-36209号、同53-8128号の各公報に記載されているo-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハロゲンと塩形成性有機染料の組合せや、特開昭53-36223号、同54-74728号、同60-3626号、同61-143748号、同61-151644号及び同63-58440号の各公報に記載されているトリハロメチル化合物と塩形成性有機染料の組合せが挙げられる。かかるトリハロメチル化合物としては、オキサゾール系化合物とトリアジン系化合物とがあり、どちらも経時安定性に優れ、明瞭な焼き出し画像を与える。

【0047】前記画像着色剤としては、前述の塩形成性有機染料以外に他の染料を用いることができる。塩形成性有機染料を含めて、好適な染料として油溶性染料と塩基性染料が挙げられる。具体的にはオイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上オリエント化学工業(株)製)、ピクトリアビュアブルー、クリスタルバイオレット(C. I. 42555)、メチルバイオレット(C. I. 42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(C. I. 145170B)、マラカイトグリーン(C. I. 42000)、メチレンブルー(C. I. 52015)等を挙げることができる。また、特開昭62-293247号公報、及び特開平5-313359号公報に記載されている染料は特に好ましい。これらの染料は、前記感光性組成物固形分に対し、0.01~10重量%、好ましくは0.1~3重量%の割合で前記感光性組成物中に添加することができる。

【0048】また、本発明に係る前記感光性組成物中には必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ブチルフタリル、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。更に、本発明に係る前記感光性組成物中には必要に応じ、キノンジアジド類、ジアゾ化合物等の光により分解する化合物を添加してもよい。これらの化合物の添加量は、前記感光性組成物固形分に対し、1~5重量%が好ましい。

【0049】-感光層の製法-

本発明の製版方法を適用し得る前記感光層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒と

しては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独或いは混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、感光性印刷版についていえば一般的に0.5~5.0g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、感光膜の皮膜特性は低下する。

【0050】前記感光層中に、塗布性を良好化するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、前記感光層全固形分に対して0.01~1重量%、更に好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0051】（支持体）本発明に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であり、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）、上記のとき金属がラミネート、若しくは蒸着された紙、若しくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0052】前記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%

以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。前記アルミニウム板の厚みは、およそ0.1~0.6mm程度、好ましくは0.15~0.4mm、特に好ましくは0.2~0.3mmである。

【0053】アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ水溶液等による脱脂処理が行われる。アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、バフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭54-63902号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。この様に粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じてアルカリエッチング処理及び中和処理された後、所望により表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理が施される。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、砒酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【0054】陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が1~80重量%溶液、液温は5~70℃、電流密度5~60A/dm²、電圧1~100V、電解時間10秒~5分の範囲であれば適当である。陽極酸化皮膜の量は1.0g/m²より少ないと耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。陽極酸化処理が施された後、アルミニウム表面は必要により親水化処理が施される。該親水化処理としては、米国特許第2,714,066号、同第3,181,461号、第3,280,734号及び第3,902,734号公報に開示されているようなアルカリ金属シリケート（例えば、ケイ酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体がケイ酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特公昭36-22063号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第3,276,868号、同第4,153,461号、同第

4, 689, 272号公報に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

【0055】(その他の層)本発明に係る平版印刷版用原版は、支持体上に赤外線レーザ用ポジ型感光性組成物を塗布してなる感光層を設けたものであるが、必要に応じてその間に下塗層を、前記その他の層として設けることができる。下塗層の成分としては、種々の有機化合物が用いられ、例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸等のアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸及びエチレンジホスホン酸等の有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸及びグリセロリン酸等の有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸及びグリセロホスフィン酸等の有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニン等のアミノ酸類、及びトリエタノールアミンの塩酸塩等のヒドロキシ基を有するアミンの塩酸塩等から選

ばれるが、2種以上混合して用いてもよい。

【0056】この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水又はメタノール、エタノール、メチルエチルケトン等の有機溶剤若しくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記化合物を吸着させ、その後水等によって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005~10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。また後者の方法では、溶液の濃度は0.01~20重量%、好ましくは0.05~5重量%であり、浸漬温度は20~90℃、好ましくは25~50℃であり、浸漬時間は0.1秒~20分、好ましくは2秒~1分である。これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウム等の塩基性物質や、塩酸、リン酸等の酸性物質によりpH1~12の範囲に調整することもできる。また、画像記録材料の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。

【0057】有機下塗層の被覆量は、2~200mg/m²が適当であり、好ましくは5~100mg/m²である。上記の被覆量が2mg/m²よりも少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、200mg/m²より大きくても同様である。本発明の平版印刷版用原版には、必要に応じて前記感光層の上にオーバーコート層を設けてもよい。該オーバーコート層成分としては、ポリビニルアルコール、メタクリレート、アクリレートや通常の感光性平版印刷版用原版に用いられるマット材料等

が挙げられる。

【0058】[赤外線レーザ露光工程]上記のようにして作製された平版印刷版用原版は、赤外線レーザによる露光、アルカリ現像処理液による現像処理が施される。本発明に係る前記感光層は、赤外線レーザによりポジ型の画像形成が可能であるという利点を有する。従って、露光工程(像露光工程)において、像露光に用いられる活性光線の光源としては、近赤外から赤外領域において、700nm以上の発光波長を持つ光源が好ましい。本発明の製版方法における光源は、好ましくは700~1200nmの発光波長の赤外線の照射が可能な固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0059】[アルカリ現像処理工程]本発明の製版方法における現像工程で好適に用いられるアルカリ現像処理液について説明する。前記アルカリ現像処理液は、ノニオン性界面活性剤及び塩基を含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【0060】(ノニオン性界面活性剤)本発明においては、アルカリ現像処理液にノニオン性界面活性剤を含有させることにより、アルカリ濃度を上げた現像能力の高い液すなわちオーバー条件で現像処理しても、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性が維持され、外傷に対する現像安定性が向上するという利点が得られる。これは、アルカリ可溶性高分子化合物とノニオン性界面活性剤との相互作用に起因するものと推測される。この相互作用は、ノニオン性界面活性剤がエチレンオキシド鎖又はプロピレンオキシド鎖を含んでいる場合に強く働き、エチレンオキシド鎖を含んでいる場合に特に強く働く。これは、アルカリ可溶性基、特にフェノール性水酸基とエチレンオキシド鎖が強く相互作用するためであると推測される。

【0061】本発明におけるノニオン性界面活性剤としては、特に制限はなく、従来公知のものであれば、いずれも用いることができる。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペンタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソリトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N,N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシド等が挙げられる。

【0062】これらの具体例を示すと、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンノニルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンベヘニルエーテル、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルアミン、ポリオキシエチレンオレイルアミン、ポリオキシエチレンステアリン酸アミド、ポリオキシエチレンオレイン酸アミド、ポリオキシエチレンひまし油、ポリオキシエチレンエチレンアビエチルエーテル、ポリオキシエチレンノニンエーテル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレングリセリルモノオレート、ポリオキシエチレングリセリルモノステアレート、ポリオキシエチレンプロピレングリコールモノステアレート、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマー、ジスチレン化フェノールポリエチレンオキシド付加物、トリベンジルフェノールポリエチレンオキシド付加物、オクチルフェノ*

一般式(I) $R^1-O(CH_2CHR^2O)_n-(CH_2CHR^3O)_m-(CH_2CHR^4O)_n-R^5$

一般式(I) 式中、 $R^1 \sim R^5$ は、それぞれ、水素原子、炭素数1~18のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、カルボニル基、カルボキシレート基、スルホニル基、スルホネート基を表す。

【0065】前記アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ヘキシル基等が挙げられ、前記アルケニル基の具体例としては、ビニル基、プロペニル基等が挙げられ、前記アルキニル基の具体例としては、アセチル基、プロピニル基等が挙げられ、前記アリール基の具体例としては、フェニル基、4-ヒドロキシフェニル基等が挙げられる。1, m, nは0以上の整数を表す。但し、1, m, nの総てが0であることはない。

【0066】一般式(I) で表される化合物の具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のホモポリマー、エチレングリコール、プロピレングリコールの共重合体等が挙げられる。前記共重合体の比率は、10/90~90/10が現像液への溶解性と塗布溶媒への溶解性の両立の点から好ましい。また、共重合体の中でもグラフトポリマー、ブロックポリマーが、非画像部のアルカリ現像液に対する溶解性と画像部のアルカリ現像液に対する耐溶解性との両立の点から好ましい。

【0067】一般式(I) で表される化合物のうち、画像部のアルカリ現像液に対する耐溶解性の点から、特に下記一般式(II)で表されるポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック共重合体が好ましい。

一般式(II) $HO-(C_2H_4O)_n-(C_3H_6O)_m-H$

*ールポリオキシエチレンポリオキシプロピレン付加物、グリセロールモノステアレート、ソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート等が挙げられる。以上の界面活性剤の内、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等のポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらもまた前記界面活性剤に包含される。

【0063】これらのノニオン性界面活性剤の前記アルカリ現像処理液に対する添加量は、好ましくは、0.001~5重量%であり、より好ましくは、0.001~3重量%であり、特に好ましくは、0.1~3重量%である。前記添加量が、0.001重量%より少ない場合には、ノニオン性界面活性剤が有効に作用しなくなることがあり、5重量%よりも多い場合には、相互作用が強すぎ、現像されなくなることがある。また、これらのノニオン性界面活性剤の重量平均分子量は、300~50,000が好ましく、500~5,000が特に好ましい。これらのノニオン性界面活性剤は単独で用いてもよいが、2種以上を併用してもよい。

【0064】本発明において、前記ノニオン性界面活性剤は、下記一般式(I) で表される化合物が好ましい。

一般式(II)式中、a, b, cは、それぞれ、1~10,000の整数を表す。本発明に好適な重合体は、総分子に対するオキシエチレンの割合が40~80重量%、好ましくは40~60重量%であり、ポリオキシプロピレンの分子量としては1,000~4,000、好ましくは2,000~3,500の範囲が特に優れている。

【0068】-塩基-

本発明に係るアルカリ現像処理液は、その主成分として塩基が含有される。前記塩基としては、従来より公知のアルカリ剤、例えば、無機アルカリ剤、有機アルカリ剤等が挙げられる。無機アルカリ剤としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、硼酸アンモニウム等が挙げられる。

【0069】有機アルカリ剤としては、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリエイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等が挙げられる。

【0070】前記塩基は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。これらの塩基の中でも、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。その理由は、これらの量を調整することにより広いpH領域でのpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等もそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。

【0071】本発明においては、現像性向上のため、前記アルカリ現像処理液のアルカリ濃度を上げ、所謂オーバー条件で処理することが好ましいが、このためには、前記塩基の添加量を調整すればよい。即ち、前記塩基を、前記アルカリ現像処理液が強アルカリ性、例えば、pHが12.5~13.5になるように、好ましくはpHが12.8~13.3になるように、前記アルカリ現像処理液に添加すればよい。

【0072】(その他の成分)本発明に係るアルカリ現像処理液は、塩基としてケイ酸アルカリを含有した、又は、塩基にケイ素化合物を混ぜ系中でケイ酸アルカリとしたものを含有した、所謂「シリケート現像液」としてもよい。また、ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖と塩基とを含有した所謂「ノンシリケート現像液」としてもよい。

【0073】-ケイ酸アルカリ-

前記ケイ酸アルカリとしては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸アンモニウム等が挙げられ、単独又は組合せて用いることができる。ケイ酸アルカリのSiO₂/M₂Oモル比(Mはアルカリ金属を表す。)は、0.5~3.0が好ましく、1.0~2.0が特に好ましい。上記のモル比が3.0を越えるにつれて現像性が低下する傾向がある。また上記モル比が0.5より小さくなるにつれてアルカリ強度が高くなっていくので、感光性平版印刷版用原版の支持体として汎用されているアルミニウム板等の金属をエッチングする弊害が出てくるようになる。シリケート現像液中のケイ酸アルカリの濃度は、1~10重量%が好ましく、1.5~7重量%が特に好ましい。10重量%より高くなると沈殿や結晶が生成しやすくなり、また廃液時の中和に際してゲル化しやすくなるので廃液処理が煩雑になる。また、1重量%より低くなると現像力、処理能力が低くなる。

【0074】-非還元糖-

ケイ酸アルカリを含有せず、非還元糖と塩基とを含有した所謂「ノンシリケート現像液」を用いて、前記赤外線感光性平版印刷版用原版の現像処理を行うと、該赤外線感光性平版印刷版用原版における感光層の表面を劣化させることがなく、該感光層の着肉性を良好な状態に維持することができる。また、前記赤外線感光性平版印刷版用原版は、現像ラチチュードが狭く、現像液pHによる画線幅等の変化が大きい、前記ノンシリケート現像液

にはpHの変動を抑える緩衝性を有する非還元糖が含まれているため、シリケートを含む現像処理液を用いた場合に比べて有利である。更に、前記非還元糖は、前記シリケートに比べて液活性度を制御するための電導度センサーやpHセンサー等を汚染し難いため、この点でも、前記ノンシリケート現像液は有利である。

【0075】前記非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体、及び糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも本発明において好適に用いることができる。なお、本発明においては、特開平8-305039号公報に記載された非還元糖を好適に使用することができる。

【0076】前記トレハロース型少糖類としては、例えば、サッカロース、トレハロース等が挙げられる。前記配糖体としては、例えば、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体等が挙げられる。前記糖アルコールとしては、例えば、D、L-アラビット、リビット、キシリット、D、L-ソルビット、D、L-マンニット、D、L-イジット、D、L-タリット、ズリシット、アロズルシット等が挙げられる。更に、二糖類のマルトースに水素添加したマルチトール、オリゴ糖の水素添加で得られる還元体(還元水あめ)等が好適に挙げられる。これらの非還元糖の中でも、トレハロース型少糖類、糖アルコールが好ましく、その中でも、D-ソルビット、サッカロース、還元水あめ、等が適度なpH領域に緩衝作用があり、低価格である点で好ましい。

【0077】本発明において、これらの非還元糖は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。前記非還元糖の前記ノンシリケート現像液中における含有量としては、0.1~30重量%が好ましく、1~20重量%がより好ましい。前記含有量が、0.1重量%未満であると十分な緩衝作用が得られず、30重量%を越えると高濃縮化し難く、また原価アップの問題が出てくる。また、前記非還元糖と組み合わせて用いられる塩基としては、上記に列挙した塩基が好適に使用される。ここで使用される塩基の前記ノンシリケート現像液中における含有量としては、所望のpH、前記非還元糖の種類、添加量等に応じて適宜決定される。なお、還元糖は、前記塩基と併用すると、褐変し、pHも徐々に低下し、現像性が低下するため、本発明では好ましくない。

【0078】また、本発明においては、前記ノンシリケート現像液として、非還元糖と塩基との併用に代えて、非還元糖のアルカリ金属塩を主成分として用いることもできる。前記非還元糖のアルカリ金属塩は、前記非還元糖と、アルカリ金属水酸化物とを混合し、該非還元糖の融点以上に加熱し脱水すること、あるいは、前記非還元糖とアルカリ金属水酸化物との混合水溶液を乾燥するこ

とによって得られる。

【0079】本発明においては、前記ノンシリケート現像液に、前記非還元糖以外の弱酸と強塩基とからなるアルカリ性緩衝液を併用することができる。前記弱酸としては、解離定数(pKa)が10.0~13.2のものが好ましく、例えば、Pergamon Press社発行のIONISATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTION等に記載されているものから選択できる。

【0080】具体的には、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール-1(pKa12.74)、トリフルオロエタノール(同12.37)、トリクロロエタノール(同12.24)等のアルコール類、ビリジン-2-アルデヒド(同12.68)、ビリジン-4-アルデヒド(同12.05)等のアルデヒド類、サリチル酸(同13.0)、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(同12.84)、カテコール(同12.6)、没食子酸(同12.4)、スルホサリチル酸(同11.7)、3,4-ジヒドロキシスルホン酸(同12.2)、3,4-ジヒドロキシ安息香酸(同11.94)、1,2,4-トリヒドロキシベンゼン(同11.82)、ヒドロキノン(同11.56)、ピロガロール(同11.34)、o-クレゾール(同10.33)、レゾルソノール(同11.27)、p-クレゾール(同10.27)、m-クレゾール(同10.09)等のフェノール性水酸基を有する化合物、

【0081】2-ブタノンオキシム(同12.45)、アセトキシム(同12.42)、1,2-シクロヘプタンジオンジオキシム(同12.3)、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム(同12.10)、ジメチルグリオキシム(同11.9)、エタンジアミドジオキシム(同11.37)、アセトフェノンオキシム(同11.35)等のオキシム類、アデノシン(同12.56)、イノシン(同12.5)、グアニン(同12.3)、シトシン(同12.2)、ヒポキサンチン(同12.1)、キサンチン(同11.9)等の核酸関連物質、

【0082】他に、ジエチルアミノメチルホスホン酸(同12.32)、1-アミノ-3,3,3-トリフルオロ安息香酸(同12.29)、イソプロピリデンジホスホン酸(同12.10)、1,1-エチリデンジホスホン酸(同11.54)、1,1-エチリデンジホスホン酸1-ヒドロキシ(同11.52)、ベンズイミダゾール(同12.86)、チオベンズアミド(同12.8)、ピコリンチオアミド(同12.55)、バルビツル酸(同12.5)等が好適に挙げられる。これらの弱酸の中でも、スルホサリチル酸、サリチル酸が好ましい。

【0083】これらの弱酸に組み合わせる強塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、

水酸化カリウム、水酸化リチウム等が好適に挙げられる。これらの強塩基は、一種単独で使用してもよいし、二種以上を併用してもよい。前記強塩基は、適宜選択した濃度及び組み合わせによりpHを好ましい範囲内に調整して使用される。

【0084】本発明においては、現像性の促進や現像カスの分散、感光性平版印刷版用原版の画像部の親インキ性を高める等の目的で、必要に応じて、現像安定剤、有機溶剤、還元剤、有機カルボン酸、硬水軟化剤、ノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤等、更に、公知の防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤等をその他の成分として前記アルカリ現像処理液に添加してもよい。

【0085】-現像安定化剤-

前記現像安定化剤としては、例えば、特開平6-282079号公報に記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド等のテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロマイド等のホスホニウム塩、ジフェニルヨードニウムクロライド等のヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。また、特開昭50-51324号公報に記載のアニオン界面活性剤、両性界面活性剤、特開昭55-95946号公報に記載の水溶性カチオニックポリマー、特開昭56-142528号公報に記載の水溶性の両性高分子電解質等が挙げられる。

【0086】更に、特開昭59-84241号公報に記載のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60-111246号公報に記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報に記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報に記載の重量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報に記載のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報に記載の酸又はアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物等が挙げられる。

【0087】-有機溶剤-

前記有機溶剤としては、例えば、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが好ましく、5重量%以下のものがより好ましい。前記有機溶剤の具体例としては、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシ

クロヘキサノール、4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン等が挙げられる。

【0088】前記有機溶剤の前記アルカリ現像処理液中における含有量としては、該アルカリ現像処理液の総重量に対して0.1～5重量%程度である。前記含有量は、前記界面活性剤の前記アルカリ現像処理液中における含有量と密接な関係があり、前記有機溶剤の量が増すにつれ、前記界面活性剤の量は増加させることが好ましい。これは、前記界面活性剤の量を少なくし、前記有機溶剤の量を多くすると、該有機溶剤が完全に溶解せず、良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0089】-還元剤-

前記還元剤としては、有機還元剤、無機還元剤等が挙げられる。これらの還元剤は、印刷版の汚れを防止するのに役立つ。前記有機還元剤の好ましい具体例としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシノン、レゾルシン、2-メチルレゾルシン等のフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジン等のアミン化合物等が挙げられる。前記無機還元剤の好ましい具体例としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸、亜ジチオン酸等の無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。これらの中でも、汚れ防止効果が特に優れている点で、亜硫酸塩が好ましい。前記還元剤の前記アルカリ現像処理液中における含有量としては、該アルカリ現像処理液の総重量に対して0.05～5重量%程度である。

【0090】-有機カルボン酸-

前記有機カルボン酸としては、炭素原子数6～20の脂肪族カルボン酸及び芳香族カルボン酸等が挙げられる。前記炭素原子数6～20の脂肪族カルボン酸の具体例としては、カブロン酸、エナンチル酸、カプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸等が挙げられる。これらの中でも、炭素数8～12のアルカン酸が特に好ましい。また、これらは、炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でもよいし、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。

【0091】前記炭素原子数6～20の芳香族カルボン酸の具体例としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等にカルボキシル基が置換された化合物等が挙げられ、より具体的には、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸等が挙げら

れる。これらの中でも、ヒドロキシナフトエ酸が特に好ましい。

【0092】前記脂肪族カルボン酸及び前記芳香族カルボン酸は、水溶性を高める点で、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等として用いるのが好ましい。前記有機カルボン酸の前記アルカリ現像処理液中における含有量としては、特に制限はないが、通常0.1～10重量%程度であり、0.5～4重量%が好ましい。前記含有量が、0.1重量%未満であると、その添加効果が十分でなく、10重量%を越えても、それに見合う効果が得られない上、併用する別の添加剤の前記アルカリ現像処理液中への溶解を妨げることがある。

【0093】-硬水軟化剤-

前記硬水軟化剤としては、例えば、ポリリン酸並びにそのナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペンタ酢酸、トリエチレントラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサントラ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸等のアミノポリカルボン酸並びにそれらのナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、トリエチレントラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸並びにそれらのナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩等が挙げられる。

【0094】前記硬水軟化剤は、そのキレート化力と使用される硬水の硬度及び量によって前記アルカリ現像処理液中における最適含有量に変化するが、一般的には、0.01～5重量%程度であり、0.01～0.5重量%が好ましい。前記含有量が、0.01重量%未満であるとその添加効果が十分でないことがあり、5重量%を越えると、色抜け等画像部への悪影響が生じることがある。

【0095】-その他の界面活性剤-

本発明においては、前記アルカリ現像処理液に前記ノニオン性界面活性剤の他に、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤等を更に添加してもよい。

【0096】前記アニオン界面活性剤としては、例えば、脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、 α オレフィンスルホン酸塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキル

スルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチルルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン/無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、オレフィン/無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類等が好適に挙げられる。

【0097】前記カチオン界面活性剤としては、例えば、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムブロミド等の第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体等が挙げられる。前記両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシベタイン類、アルキルアミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類等が挙げられる。

【0098】前記フッ素系界面活性剤は、分子内にパーフルオロアルキル基を含有する。このようなフッ素系界面活性剤としては、例えば、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のアニオン型、パーフルオロアルキルベタイン等の両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン型、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基及び親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基及び親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基含有ウレタン等の非イオン型が挙げられる。

【0099】以上の界面活性剤の内、「ポリオキシエチレン」とあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン等のポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらもまた前記界面活性剤に包含される。前記界面活性剤は、一種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。前記界面活性剤の前記アルカリ現像処理液中における含有量としては、通常0.001~10重量%であり、0.01~5重量%が好ましい。

【0100】前記アルカリ現像処理液は、以上説明した各成分の外、水を含有する。本発明における前記アルカリ現像処理液は、未使用時（保管時）には水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時には水で希釈する

ようにしておく、運搬上有利である。この場合、前記アルカリ現像処理液の濃縮度は、前記各成分が分離や析出を起こさない程度が適当である。

【0101】上記現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の平版印刷版の製版方法における後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

10 【0102】近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷版用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷版を搬送する装置と各処理液槽及びスプレー装置からなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷版を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

20 【0103】本発明においては、画像露光し、現像し、水洗及び/又はリンス及び/又はガム引きして得られた平版印刷版に不必要な画像部（例えば、原画フィルムのフィルムエッジ跡等）がある場合には、その不必要な画像部の消去が行われる。このような消去は、例えば、特公平2-13293号公報に記載されているような消去液を不必要画像部に塗布し、そのまま所定の時間放置したのちに水洗することにより行う方法が好ましいが、特開平59-174842号公報に記載されているようなオブティカルファイバーで導かれた活性光線を不必要画像部に照射したのち現像する方法も利用できる。

30 【0104】以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版としたい場合にはバーニング処理が施される。平版印刷版をバーニング処理する場合には、該バーニング処理前に、特公昭61-2518号、同55-28062号、特開昭62-31859号、同61-159655号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ、或いは、スキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

50 【0105】整面液の塗布量は、一般に0.03~0.8g/m²（乾燥重量）が適当である。整面液が塗布さ

れた平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：「BP-1300」）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0106】バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来より行われている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合には、ガム引き等のいわゆる不感脂化処理を省略することができる。この様な処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかかけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0107】

【実施例】以下、本発明の実施例を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

【0108】〔アルカリ可溶性高分子化合物の製造〕攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた500ml三ツ口フラスコにメタクリル酸31.0g（0.36モル）、クロロギ酸エチル39.1g（0.36モル）及びアセトニトリル200mlを入れ、氷水浴で冷却しながら混合物を攪拌した。この混合物にトリエチルアミン36.4g（0.36モル）を約1時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後、氷水浴をとり去り、室温下で30分間混合物を攪拌した。

【0109】この反応混合物に、p-アミノベンゼンスルホンアミド51.7g（0.30モル）を加え、油浴にて70℃に温めながら混合物を1時間攪拌した。反応終了後、この混合物を水1リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間得られた混合物を攪拌した。この混合物をろ過して析出物を取り出し、これを水500mlでスラリーにした後、このスラリーをろ過し、得られた固体を乾燥することによりN-（p-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミドの白色固体が得られた（収量46.9g）。

【0110】次に攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた100ml三ツ口フラスコに、N-（p-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミド5.04g（0.0210モル）、メタクリル酸エチル2.05g（0.0180モル）、アクリロニトリル1.11g（0.02*

*1モル）及びN、N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」（和光純薬（株）製）0.15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物に更にN-（p-アミノスルホンフェニル）メタクリルアミド5.04g、メタクリル酸エチル2.05g、アクリロニトリル1.11g、N、N-ジメチルアセトアミド20g及び「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後更に65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分間混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこのアルカリ可溶性高分子化合物の重量平均分子量（ポリスチレン標準）を測定したところ53,000であった。

【0111】〔基板の作製〕厚み0.3mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミュー水懸濁液を用いてこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の2.5%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッチング量は約3g/m²であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、更に、下記下塗り液を塗布し、塗膜を90℃で1分乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は10mg/m²であった。

【0112】-下塗り液-

| | |
|---------|------|
| ・β-アラニン | 0.5g |
| ・メタノール | 95g |
| ・水 | 5g |

【0113】得られた基板に以下の感光層形成用塗布液1を塗布量が1.8g/m²になるよう塗布し、平版印刷版用原版1を得た。同様に得られた基板に以下の感光層形成用塗布液2を塗布量が1.8g/m²になるよう塗布し、平版印刷版用原版2を得た。

【0114】

〔感光層形成用塗布液1〕

| | |
|---|--------|
| ・アルカリ可溶性高分子化合物〔（A）成分〕 | 0.7g |
| ・シアニン染料B〔（B+C）成分〕 | 0.1g |
| ・テトラヒドロ無水フタル酸 | 0.05g |
| ・p-トルエンスルホン酸 | 0.002g |
| ・ピクトリアビュアブルーBOHの対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料 | 0.02g |
| ・フッ素系界面活性剤（メガファックF-177、 | |

大日本インキ化学工業（株）製） 0.05g

35

- ・γ-ブチラクトン
- ・メチルエチルケトン
- ・1-メトキシ-2-プロパノール

36

- 8 g
- 8 g
- 4 g

【0115】

[感光層形成用塗布液2]

- ・m, p-クレゾールノボラック (m/p比=6/4、重量平均分子量3500、未反応クレゾール0.5重量%含有) 1.0 g
- ・シアニン染料B [(B+C)成分] 0.1 g
- ・テトラヒドロ無水フタル酸 0.05 g
- ・p-トルエンスルホン酸 0.002 g
- ・エチルバイオレットの対イオンを6-ヒドロキシ-β-ナフタレンスルホン酸にしたもの 0.02 g
- ・フッ素系界面活性剤 (メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製) 0.05 g
- ・γ-ブチラクトン 8 g
- ・メチルエチルケトン 8 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 4 g

【0116】現像処理工程において使用されるアルカリ* * 現像処理液1~5を以下のように調製した。

[アルカリ現像処理液の調製]

-アルカリ現像処理液1-

- ・水酸化ナトリウム 2.8重量%
- ・二酸化ケイ素 2.0重量%
- ・ノニオン性界面活性剤 (Pluronic PE-3100、BASF製) 0.5重量%
- ・水 94.7重量%

【0117】

-アルカリ現像処理液2-

- ・水酸化カリウム 2.4重量%
- ・二酸化ケイ素 1.8重量%
- ・ノニオン性界面活性剤 (ブルロニックP-85、旭電化工業製) 0.1重量%
- ・水 95.7重量%

【0118】

-アルカリ現像処理液3-

- ・水酸化カリウム 2.8重量%
- ・D-ソルビット 2.5重量%
- ・ジエチレントリアミンペンタ (メチレンホスホン酸) 5Na塩 0.1重量%
- ・ノニオン性界面活性剤 (ブルロニックP-85、旭電化工業製) 0.1重量%
- ・水 94.5重量%

【0119】

-アルカリ現像処理液4-

- ・水酸化ナトリウム 2.5重量%
- ・二酸化ケイ素 2.0重量%
- ・水 95.5重量%

【0120】

-アルカリ現像処理液5-

- ・水酸化ナトリウム 1.4重量%
- ・二酸化ケイ素 1.7重量%

【0121】（実施例1）得られた平版印刷版用原版1を、出力500mW、波長830nm、ビーム径17 μ m（1/e²）の半導体レーザを用いて主走査速度5m/秒にて露光した後、前記アルカリ現像処理液1で30秒間現像し、非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性、及び画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性を評価した。評価は以下の基準により目視にて行った。評価結果を表1に示す。

【0122】〔非画像部の溶解性〕

露光部分に残膜が全く残っていない場合；○

露光部分に部分的に残膜が残っている場合；×

【0123】〔画像部の耐溶解性〕

未露光部分がアルカリ現像処理液に全く溶解していない場合；○

未露光部分がアルカリ現像処理液に部分的に溶解している場合；×

【0124】更に、同様に製造した平版印刷版用原版1を、出力500mW、波長830nm、ビーム径17 μ m（1/e²）の半導体レーザを用いて主走査速度5m/秒にて露光した後、連続荷重式引掻強度試験器「SB62型」（新東科学（株）製）を用い、引掻治具の版上に当たる1cm角の正方形平面部分にアドバンテック東洋社製の「No. 5C」濾紙を張り付けて、100gの荷重を載せて、6cm/秒の速度で引っ掻き、前記アルカリ現像処理液1で30秒間現像し、外傷に対する現像安定性を評価した。評価は以下の基準により目視にて行った。評価結果を表1に示す。

【0125】〔外傷に対する現像安定性〕

引掻いた部分の感光膜が全く溶解していない場合；○

引掻いた部分の感光膜が部分的に溶解している場合；△

引掻いた部分の感光膜が完全に溶解している場合；×

| | アルカリ現像 処理液 | 画像部の 耐溶解性 | 非画像部の 溶解性 | 外傷に対する 現像安定性 |
|------|---------------|--------------|--------------|-----------------|
| 実施例1 | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | 2 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | 3 | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | 4 | × | ○ | × |
| 比較例2 | 5 | ○ | × | △ |

【0131】（実施例4）実施例1において、平版印刷版用原版1を平版印刷版用原版2に代えた外は、実施例1と同様に非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性、及び外傷に対する現像安定性を評価した。評価結果を表2

*【0126】（実施例2）得られた平版印刷版用原版1について、前記アルカリ現像処理液1の代わりに、前記アルカリ現像処理液2を用いて現像した以外は、実施例1と同様に非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性、及び外傷に対する現像安定性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0127】（実施例3）得られた平版印刷版用原版1について、前記アルカリ現像処理液1の代わりに、前記アルカリ現像処理液3を用いて現像した以外は、実施例1と同様に非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性、及び外傷に対する現像安定性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0128】（比較例1）得られた平版印刷版用原版1について、前記アルカリ現像処理液1の代わりに、前記アルカリ現像処理液4を用いて現像した以外は、実施例1と同様に非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性、及び外傷に対する現像安定性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0129】（比較例2）得られた平版印刷版用原版1について、前記アルカリ現像処理液1の代わりに、前記アルカリ現像処理液5を用いて現像した以外は、実施例1と同様に非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性、及び外傷に対する現像安定性を評価した。評価結果を表1に示す。

【0130】

〔表1〕

に示す。

【0132】（実施例5）得られた平版印刷版用原版2について、前記アルカリ現像処理液1の代わりに、前記アルカリ現像処理液2を用いて現像した以外は、実施例4と同様に非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解

性、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性、及び外傷に対する現像安定性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0133】（実施例6）得られた平版印刷版用原版2について、前記アルカリ現像処理液1の代わりに、前記アルカリ現像処理液3を用いて現像した以外は、実施例4と同様に非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性、及び外傷に対する現像安定性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0134】（比較例3）得られた平版印刷版用原版2について、前記アルカリ現像処理液1の代わりに、前記アルカリ現像処理液4を用いて現像した以外は、実施例*

*4と同様に非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性、及び外傷に対する現像安定性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0135】（比較例4）得られた平版印刷版用原版2について、前記アルカリ現像処理液1の代わりに、前記アルカリ現像処理液5を用いて現像した以外は、実施例4と同様に非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性、及び外傷に対する現像安定性を評価した。評価結果を表2に示す。

【0136】

【表2】

| | アルカリ現像 処理液 | 画像部の 耐溶解性 | 非画像部の 溶解性 | 外傷に対する 現像安定性 |
|------|---------------|--------------|--------------|-----------------|
| 実施例4 | 1 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | 2 | ○ | ○ | ○ |
| 実施例6 | 3 | ○ | ○ | ○ |
| 比較例3 | 4 | × | ○ | × |
| 比較例4 | 5 | ○ | × | △ |

【0137】実施例1～6までは、非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性、外傷に対する現像安定性の総てについて良好な結果が得られた。一方、ノニオン性界面活性剤を含有していない比較例1及び3では、アルカリ濃度が高いため、露光部分は完全に溶解したが、未露光部分がアルカリ現像処理液に部分的に溶解してしまった。また、アルカリ濃度が低い比較例2及び4では、未露光部分はアルカリ現像処理液に全く溶解しなかったが、露光部分の溶解性が不足し、部分的に残膜が残ってしまった。また、外傷に対する現像安定性についても、比較例*

※1～4は、満足のいく結果は得られなかった。

【0138】

【発明の効果】本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができる。また、本発明によると、従来の処理装置や印刷装置をそのまま利用でき、コンピューター等のデジタル情報から直接製版可能であり、非画像部のアルカリ現像処理液に対する溶解性の不足を解消しつつ、画像部のアルカリ現像処理液に対する耐溶解性を維持し、かつ外傷に対する現像安定性の優れた平版印刷版の製版方法を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

G03F 7/32

識別記号

F I

B 4 1 M 5/26

S